

【 199 】

氏名	草 野 圭 弘
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	工 学
学位授与番号	博 甲 第 1344 号
学位授与の日付	平成 7 年 3 月 25 日
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文題目	Bi系銅酸化物超伝導体とその関連化合物に関する研究
論文審査委員	教授 高田 潤, 教授 飛田 守孝, 教授 尾坂 明義 教授 吉田 彰, 教授 高橋 則雄

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

高 T_c を有する銅酸化物超伝導体の中でも、Bi系超伝導体は原料が豊富であり、また試料の作製が比較的容易で安全であることから、実用材料として最も期待されている。Bi系超伝導体を実用材料として用いるためには、解決しなければならない問題が数多く残されている。例えば、Bi系超伝導体の熱的・機械的安定性などの本質的性質は不明であり、有効なピン止め中心も見つかっていない。また、従来の超伝導体の他に新しい銅酸化物超伝導体の発見が望まれている。

本研究では、まず、Bi系2223相の熱的安定性を検討し、Bi-2223相粒子からのPb化合物の析出・再固溶反応を初めて見い出すとともに、この反応が超伝導試料の組織と特性に大きく影響することを指摘したばかりでなく、この反応を、熱処理条件(雰囲気、温度、時間)によって制御できることを明らかにした。次に、Bi-2223相が、小さい力によって、通常のセラミックスでは考えられない程のナノメートルサイズの粒子まで微細化されることを見い出した。更に、この超微細粒子の形態と構造および熱処理による相変化と超伝導特性の変化を明らかにした。特にこの超微細粒子の厚さはBi-2223相の c 軸長の1/2の結晶粒子(1/2unit結晶)であることを見い出した。また、Bi系2223相の低温熱処理によるPb化合物の析出物がピン止め中心として有効であることを見い出すとともに、Bi-2223相の構造変化とピン止め力との関係を明らかにした。更に、高 T_c 銅酸化物超伝導体に関連するBi-Sr-Cu-O、Y-Ba-Cu-O、Ba-Sr-Cu-O、Ba-Ca-Cu-O、Sr-Ca-Cu-O系について状態図的に検討することにより新物質の探索を行い、超伝導体と期待されるいくつかの新しい化合物を見い出し、それらの組成と構造を明らかにした。

論文審査結果の要旨

Bi系銅酸化物超伝導体は、高い臨界温度 T_c 、豊富な原料、安全性の点から実用化が最も期待されている。しかし、このBi系銅酸化物超伝導体を実用材料として用いるためには、今なお解決すべき点が多く残されている。例えば、高品位な材料を再現性よく作製する上で、Bi系超伝導体の本質的な熱的・機械的性質、ピンング中心の導入法、および平衡状態図を明らかにすることが不可欠である。また、従来の超伝導体以外に、新しい銅酸化物超伝導体の発見が望まれている。

本論文は、主としてBi系2223相について、従来全く注目されていなかった熱的安定性および、 $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CuO}$ 系での平衡相の相関係、さらには高 T_c 銅酸化物超伝導体に関連する種々の系での新超伝導体の探索をX線回折、走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、電子線回折、原子間力顕微鏡、熱分析、ICP分析、帯磁率測定などの実験的手法を駆使し検討したものである。

本論文を要約すると以下の通りである。

- (1)Bi系2223相において酸化性雰囲気下の熱処理でPb化合物粒子が析出・再固溶することを見出した。
- (2)大気中500℃以下で熱処理することによってBi系2223相のピンング力が増加する。これは結晶中の局所的なイオンの揺らぎに帰因することを明らかにした。
- (3)Bi系2223相は小さな機械的力で容易に超微細粉に変化する。この超微細粉の形態、結晶構造を明らかにした。
- (4)加工による超微細粉は、熱処理により種々の相を生成することを見出した。
- (5) $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CuO}$ 系について720℃での生成相と相関係を決定した。組成 $\text{Bi:Sr:Cu}=0.25:0.55:0.50$ の化合物を新たに発見した。
- (6)種々の系において、 CO_3 基、 NO_3 基などを含む新しい銅酸化物を見出し、これらが超伝導体となる可能性があることを明らかにした。

以上のように本論文は、Bi系銅酸化物超伝導体の本質的な性質の解明と平衡状態図の決定およびこれらに関連した化合物の探索を材料化学的立場から行ったものであり、高品位な高温超伝導体材料の作製や新しい酸化物超伝導体の開発に対して貴重な知見を提供しているので、学術的ならびに工学的意義は大きい。また、これらの成果は学術論文等に掲載され、高い評価を得ている。よって本論文は博士の学位論文に十分に値するものと認める。